Zur Kenntniss

des

Fluorpseudocumols.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Arno Müller

aus Ziegelheim.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0104

Einleitung.

Während die Verbindungen des Chlor, Brom und Jod mit den wasserstoffhaltigen Verbindungen des Kohlenstoffs in grosser Anzahl bekannt sind, ist die Kenntniss der organischen Fluorverbindungen bei der mächtigen Entwickelung unserer Wissenschaft eine äusserst beschränkte.

Die stark ausgeprägte elektrochemische Natur der Halogene und ihre dadurch bedingte eminente Reaktionsfähigkeit haben sie zu wichtigen Hilfsmitteln zur Charakterisirung organischer Stoffe bevorzugt und uns ein Mittel an die Hand gegeben, ein klares Licht auf die Konstitution, besonders der oft kompliziert zusammengesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffe, zu werfen. Ja, sie haben uns mittelbar zu Erfolgen auf dem Gebiete der künstlichen Synthese geführt, die sich mehr und mehr der höchsten Stufe chemischer Komplikation nähern.

Schwieriger gestaltete sich das Operiren mit dem vierten Elemente der Halogenpruppe, dem Fluor. Der stark elektronegative Charakter, der besonders das Chlor und Brom zu so überaus werthvollen chemischen Mitteln begünstigte, tritt uns im Fluor, das die elektronegativen Eigenschaften im höchsten Grade besitzt, geradezu als Widerstand entgegen.

Liess schon seine mächtige Affinität zu dem elektropositiven Wasserstoff alle Versuche, das

Element isolirt zu gewinnen, lange Zeit scheitern, so häuften sich diese Schwierigkeiten noch bei seiner Einführung in organische Verbindungen.

Das einfache Verfahren, Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffverbindungen darzustellen, liess sich beim Fluor nicht anwenden und es hat geraume Zeit angestrengten Forschens bedurft, um Mittel und Wege zu finden, das Fluor der organischen Chemie zugänglich zu machen.

Die ersten wissenschaftliches Interesse bietenden Forschungen auf diesem Gebiete, deren die Geschichte der Chemie Erwähnung thut, betreffen die Untersuchungen von Lenz[1]) und erstrecken sich auf die Fluorbenzolsulfonsäure. Die Beobachtungen sind jedoch nur vereinzelt angestellt und bieten darum noch keine solide Grundlage.

Die erste massgebende und systematisch gut durchgeführte Untersuchung mit zuverlässiger Angabe über den Charakter organischer Fluorverbindungen stammt aus neuerer Zeit, von Paternó und Oliveri[2]).

Diese beiden Chemiker stellten Ortho-, Metha- und Parafluorbenzoësäure dar durch Zersetzen der Diazobenzoësäure mit Fluorwasserstoffsäure und gewannen auf dem entsprechenden Wege auch die Fluoranissäure und die Fluortoluylsäure.

Die Einführung von Fluor in aromatische Kohlenwasserstoffe gelang ihnen auf diesem Wege nicht, wohl aber führte sie ein Umweg zum Ziele. Sie zersetzten Diazobenzolsulfonsäure und Diazotoluolsulfonsäure mit konzentrirter Fluorwasserstoffsäure in der Hitze in geschlossenen Röhren.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 10, 1137; 12. 581.
[2]) Gaz. chim. 12, 85; 13, 533.

Aus den von Paternó und Oliveri gefundenen Fluorbenzoesäuren gewann dann Coppola[1]) auf rein physiologischem Wege die entsprechenden Fluorhippursäuren.

Er liess dieselben durch den thierischen Organismus hindurch wandern und fand nach einiger Zeit im ausgeschiedenen Harn, dass die Fluorbenzoësäuren in die Fluorhippursäuren übergegangen waren.

Späterhin hat auch Peter Griess eine Arbeit über dieses Kapitel veröffentlicht, worin er die Ansicht ausspricht, dass sich unter den Salzen der Diazobenzoësäure am besten die schwefelsauren Salze zur Gewinnung der Fluorbenzoësäuren eignen. Aus den entsprechenden schwefelsauren Salzen hat er auch diese Säure sowie die m-Flurorhippursäure und die o-Fluorzimmtsäure dargestellt.

In neuester Zeit untersuchte nun Wallach[2]) ob die Diazoamidoverbindungen mit Fettresten, welche so viel leichter und bequemer wasserfrei zu erhalten sind als die gewöhnlichen Salze, sich mit Fluorwasserstoffsäure in derselben glatten Weise umsetzen würden wie mit den übrigen Halogenwasserstoffsäuren und kam dabei zu folgendem Ergebniss:

„Die Diazoamidoverbindungen geben beim Zusammenbringen mit wässriger Fluorwasserstoffsäure so reichlich Fluorverbindungen, dass keine besondere Schwierigkeit mehr im Wege steht, um z. B. die fluorirten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe zu erhalten."

Wallach stellte auf diesem Wege eine Anzahl, von fluorirten Kohlenwasserstoffen dar.

---

[1]) Gaz. chim. 13, 521.
[2]) Ann. 235.

Aus Diazobenzolchlorid bereitete er durch Vermischen seiner wässerigen Lösung mit wässeriger Piperidinlösung das Benzoldiazopiperidid und übergoss diesen Körper mit Fluorwasserstoffsäure. Nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot N = N - N \cdot C_5H_{10} + HFl =$$
$$C_6H_5Fl + C_5H_{10} \cdot NH + N_2$$

erhielt er glatt das Fluorbenzol.

Ein Versuch, Fluorbenzol durch Erwärmen wässeriger Diazosalzlösung mit Fluorwasserstoffsäure zu gewinnen gelang wohl aber bei sehr geringer Ausbeute.

Auf ganz entsprechende Weise stellte dann Wallach das Parafluortoluol aus Toluol-p-Diazopiperidid sowie Fluornitrobenzol und Fluoranilin dar.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Töhl versuchte ich nun, auf dieselbe Methode das Fluorpseudocumol darzustellen, dasselbe durch Ueberführen in einige Derivate näher zu charakterisiren, sowie die durch Schwefelsäure am Fluorpseudocumol und seinen einfachen Halogensubstitutionsderivaten eventuell eintretenden Umlagerungen genauer zu studiren.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich demnach in zwei gesonderte Theile, in:

I. Fluorpseudocumol und seine Derivate und
II. Molekulare Umlagerungen durch Schwefelsäure.

I.

Fluorpseudocumol und seine Derivate.

Fluorpseudocumol.

$$\begin{matrix} -1 & -3 & -4 & -6 \\ C_6H_2 \cdot & CH_3 \cdot & CH_3 \cdot & CH_3 \cdot \text{Fl.} \end{matrix}$$

Bei der Darstellung des Fluorpseudocumols diente als Ausgangsmaterial das käufliche Pseudocumidin. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten und durch Erwärmen mit der berechneten Menge Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt. Das salzsaure Pseudocumidin bildet sich schon bei Zimmertemperatur aus je einem Molekül Pseudocumidin und Salzsäure und löst sich beim Erwärmen mit einem zweiten Molekül Salzsäure bis auf etwa 60° klar auf. Durch schnelles Abkühlen und fortdauerndes Schütteln stört man die Krystallisation bis die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt ist. Dieser Krystallbrei wurde nun unter guter Kühlung diazotirt und das entstehende Diazopseudocumolchlorid durch langsames Eintragen in ein gut abgekühltes Gemisch der berechneten Mengen Kalilauge und wässeriger Piperidinlösung in das Pseudocumoldiazopiperidid umgewandelt.

Die Reaktion verlief entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_3 \cdot N = N \cdot Cl + C_5H_{10} \cdot NH + KOH = KCl + H_2O + C_6H_2(CH_3)_3N = N - N \cdot C_5H_{10}.$$

Das Pseudocumoldiazopiperidid ist ein orangegelber Körper von unangenehmem Geruch. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dasselbe in Form schön ausgeprägter grosser Tafeln, die bei 53° bis 54° schmelzen.

0,2316 g der Substanz gaben 36 ccm N.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_6H_2(CH_3)_3N=N-N\cdot C_5H_{10}$	
18,14 % N	18,31 % N.

Die bei obigen Umsetzungen angewandten Mengenverhältnisse waren folgende: 73 g Pseudocumidin, 100 g 40prozentige Salzsäure, 32 g 87prozentiges Natriumnitrit, 30 g Kalihydrat und 50 g Piperidin.

Bei der Darstellung des Fluorpseudocumols wurde nun analog der von Wallach angegebenen Art und Weise verfahren.

Das gut getrocknete und fein zerriebene Pseudocumoldiazopiperidid wurde in einem Kupferkessel mit konzentrirter Fluorwasserstoffsäure übergossen. Die Reaktion trat nach kurzer Zeit unter heftiger Stickstoffentwickelung von selbst ein und verlief im Wesentlichen entsprechend der Gleichung:

$$\overset{-1\ \ -3\ \ -4}{C_6H_2\cdot CH_3\cdot CH_3\cdot CH_3N=N-N\cdot C_5H_{10}}+HFl=$$

$$\overset{-1\ \ -3\ \ -4-6}{C_5H_{10}\cdot NH}+N_2+C_6H_2\cdot CH_3\cdot CH_3\cdot CH_3Fl.$$

Da die Reaktion eine sehr stürmische und das entstehende Fluorpseudocumol äusserst leicht flüchtig ist, so konnte dieselbe nur in geschlossenen Gefässen vorgenommen werden. Der mir zur Verfügung gestellte Apparat war dem von Wallach angegebenen sehr ähnlich, nur war hier statt des oft zu erneuernden Glaskolbens ein Kupferkessel an-

gebracht. Derselbe stand dann mit einem Rückflusskühler und dieser durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr mit einem cylindrischen Gefässe in Verbindung, das 1 Centimeter hoch mit Quecksilber und etwa 40 Centimeter hoch mit Wasser angefüllt war.

Der Kupferkessel wurde nun mit kleinen Portionen Pseudocumoldiazopiperidid (10 bis 15 g) beschickt und dieses mit überschüssiger konzentrirter Fluorwasserstoffsäure übergossen. Die bald von selbst oder bei gelindem Erwärmen eintretende Reaktion war in jedem Falle sehr stürmisch. Der durch die Quecksilber- und Wassersäule im Apparat hervorgerufene Druck unterstützte die Kondensation der Dämpfe im Kühler. Nach beendeter Reaktion und genügendem Erkaltenlassen wurde der Inhalt des Kupferkessels mit viel Wasser in ein Sammelgefäss gebracht und die Reaktion mit neuen Mengen der Reagentien wiederholt.

Nachdem auf diese Weise etwa 500 g des Pseudocumoldiazopiperidides verarbeitet waren, wurde die gesammelte Flüssigkeit im Scheidetrichter abgehoben und das braune Oel zur Entfernung der mitgebildeten Phenole mit Natronlauge geschüttelt. Darauf wurde mit Wasserdämpfen übertrieben, getrocknet und durch Destillation vollkommen gereinigt.

Das so erhaltene Fluorpseudocumol ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlich unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Es erstarrt bei 24° bis 25° zu weissen, schillernden, warzenförmig gruppirten Blättchen, die bei 26° wieder schmelzen. Der Siedepunkt liegt bei 172°.

Verhalten gegen Salpetersäure.

Nitrofluorpseudocumol.

$C_6H(CH_3)_3 \cdot Fl \cdot NO_2$.

Trägt man Fluorpseudocumol in kleinen Portionen in ein Gemisch von einem halben Volumen gewöhnlicher und einem halben Volumen rauchender Salpetersäure ein, so geht dasselbe unter Wärmeentwickelung sofort als Mononitrofluorpseudocumol in Lösung und lässt sich durch Wasser aus der salpetersauren Lösung als schweres Oel abscheiden.

Wird die Reaktion langsam genug geleitet und dafür gesorgt, dass die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit nicht wesentlich erhöht wird, so kann man die Bildung von Dinitroprodukt fast gänzlich vermeiden.

Das entstandene Mononitrofluorpseudocumol wurde durch Waschen mit Wasser und Schütteln mit kohlensaurem Natrium zunächst von der überschüssigen Salpetersäure befreit und durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen, Extrahiren mit Aether und Trocknen mit Chlorcalcium weiter gereinigt.

Das erhaltene Nitrofluorpseudocumol war ein schweres, dickflüssiges, unangenehm riechendes, braunes Oel, das nicht unzersetzt destillirte und beim Abkühlen bis auf $+ 5^0$ krystallinisch erstarrte.

Die Ausbeute war bei noch so gewissenhafter Ueberwachung der Reaktion und bei fast gänzlicher Vermeidung der Bildung von Dinitrofluorpseudocumol keine quantitative, und es wurde beobachtet, dass sich nach dem Extrahiren des Nitrofluorpseudocumols im Scheidetrichter unter der ätherischen Lösung eine

intensiv roth gefärbte Schicht einstellte, die vermuthen liess, dass sich eine Nitrosäure nebenher gebildet hatte.

Von einer näheren Untersuchung derselben musste Abstand genommen, da weder das Natriumsalz noch auch die Säure selbst gut rein zu erhalten waren und die zur Verfügung stehende Menge relativ nur gering war. Einige angestellte Reaktionen sprachen für die obige Annahme.

Dinitrofluorpseudocumol.

$C_6(CH_3)_3Fl \cdot NO_2 \cdot NO_2$.

Wendet man nur rauchende Salpetersäure an und erhitzt — oder besser Salpeterschwefelsäure — so erhält man das Dinitrofluorpseudocumol als verharzte feste Masse, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt und daraus in Form feiner farbloser Nadeln resultirt, die bei 74° bis 76° schmelzen.

Fluorpseudocumidin.

$C_6H(CH_3)_3 \cdot Fl \cdot NH_2$.

Unterwirft man das Nitrofluorpseudocumol der Reduktion mit nascirendem Wasserstoff, so erhält man die entsprechende Aminbase. Am besten eignete sich zur Reduktion ein Gemisch von Eisessig und Eisenpulver; bei Anwendung von Zinn und Salzsäure wurde zwar annähernd dieselbe Ausbeute erzielt, da jedoch die nachträgliche Fällung des überschüssigen Zinn mit Schwefelwasserstoff umständlich und langwierig war, musste der ersteren Methode der Vorzug gegeben werden.

Durch Uebertreiben mit Wasserdampf, Lösen in Aether, Trocknen und Isoliren aus der ätherischen Lösung wurde das Fluorpseudocumidin als noch

stark verunreinigtes braunes Oel gewonnen. Da dasselbe nicht unzersetzt destillirte, wurde es zur Reinigung durch Kochen mit oxalsaurem Ammonium in das Oxalat umgewandelt und aus diesem gut krystallisirenden Salz durch Säure wieder abgespalten.

Das reine Fluorpseudocumidin ist eine farblose, an der Luft sich bräunende ölige Flüssigkeit von schwach basischem Geruch, die sich schon in verdünnten Säuren leicht löst.

Durch Abkühlen bis unter 0° war das Fluorpseudocumidin nicht zum Erstarren zu bringen.

Oxalsaures Fluorpseudocumidin.

$$C_6H(CH_3)_3FlNH_2CO \cdot CONH_2Fl(CH_3)_3HC_6.$$
$$\qquad OH \quad OH$$

Es krystallisirt aus Wasser in gut ausgebildeten Nadeln aus.

0,2537 g Substanz ergaben 17 ccm N.

Berechnet auf:	Gefunden:
$[C_6H(CH_3)_3Fl \cdot NH_2CO]_2$ OH	
7,07 % N	7,85 % N.

Acetylfluorpseudocumidin.

$$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3.$$

Träufelt man langsam Acetylchlorid in Fluorpseudocumidin ein, so entsteht unter stürmischer Salzsäureentwicklung die Acetylverbindung des Fluorpseudocumidins nach der Gleichung:

$$C_6H(CH_3)_3FlNH_2 + CH_3 \cdot COCl =$$
$$HCl + C_6H(CH_3)_3Fl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3.$$

Es krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 118° schmelzen.

Verhalten gegen Schwefelsäure.

Fluorpseudocumolsulfonsäure.

$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot OH$.

Trägt man Fluorpseudocumol in kleinen Portionen in konzentrirte Schwefelsäure ein und erwärmt vorsichtig bis auf etwa 100°, da sonst leicht völlige Zersetzung der Substanz eintritt, so löst sich das anfangs als ölige Masse obenauf schwimmende Fluorpseudocumol glatt auf, wobei die Reaktionsflüssigkeit missfarbig wird. Auf Zusatz von Eisstücken scheidet sich eine Sulfonsäure in Form einer gallertartigen Masse aus, die durch Abgiessen der überschüssigen Schwefelsäure von dieser getrennt werden kann. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und lässt sich aus diesen Lösungsmitteln auskrystallisiren.

Bei möglichst langsamem Abdunstenlassen der ätherischen Lösung wurde die Fluorpseudocumolsulfonsäure in bis 1 Quadratcentimeter grossen, farblosen parallelepipedischen Tafeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 115° bis 116° liegt.

Will man die Erwärmung mit Schwefelsäure umgehen, so gelangt man zu demselben Erfolge, wenn man das Fluorpseudocumol mit konzentrirter Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln einige Tage sich selbst überlässt.

Fluorpseudocumolsulfonsaures Barium.

$[C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot O]_2Ba + H_2O$.

Die wässerige Lösung der Sulfosäure wurde in der Siedehitze mit geschlemmtem kohlensauren Baryt übersättigt und die heisse Lösung vom schwefel-

sauren Baryt abfiltrirt. Das schwer lösliche Fluorpseudocumolsulfonsaure Barium krystallisirt beim Erkalten in warzenförmig gruppirten, farblosen Schuppen aus, die bei 100° ein Molekül Krystallwasser abgaben.

Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes.

0,8925 g Substanz verloren 0,030 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot O]_2Ba + H_2O$	
3,1 % H_2O	3,4 % H_2O.

Bariumbestimmung.

0,5155 g Substanz gaben 0,2095 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot O]_2Ba$	
23,99 % Ba	23,89 % Ba.

Fluorpseudocumolsulfonsaures Natrium.

$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot ONa + 4\,H_2O$.

Das Bariumsalz der Sulfosäure wurde zur Ueberführung in das Natriumsalz in wässeriger Lösung in der Siedehitze mit kohlensaurem Natrium bis zur Neutralisation versetzt:

$$[C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot O]_2Ba + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2\,C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot ONa.$$

Nach Abdampfen des überschüssigen Wassers krystallisirte das sulfosaure Natrium in Form gut ausgeprägter, blättriger Schuppen aus, die bei 150° vier Moleküle Krystallwasser abgaben.

Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes.

0,8905 g Substanz verloren 0,2649 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot ONa + 4\,H_2O$	
30,00 % H_2O	29,75 % H_2O.

Natriumbestimmung.

0,6385 g Substanz gaben 0,1965 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot ONa$	
9,59 % Na	9,95 % Na.

Fluorpseudocumolsulfochlorid.

$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot Cl$.

Das fluorpseudocumolsulfonsaure Natrium wurde mit überschüssigem Phosphorpentachlorid zusammen gerieben, wobei unter heftiger Reaktion das Fluorpseudocumolsulfochlorid gebildet wurde:

$$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot ONa + PCl_5 = POCl_3 + NaCl + C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot Cl,$$

das, in Wasser gegossen, als fester weisser Körper resultirte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol — oder besser aus Benzol — wurde es in farblosen, feinen Nadeln erhalten, die bei 36 ° bis 37 ° schmolzen.

Fluorpseudocumolsulfamid.

$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot NH_2$.

Zur Ueberführung in das Sulfamid wurde das Flurorpseudocumolsulfochlorid in konzentrirte Ammoniakflüssigkeit vorsichtig eingetragen und in einer Flasche noch einige Zeit umgeschüttelt. Nach einigem Stehenlassen hatte sich das gebildete Sulfamid als gelber, fester Körper am Boden der Flasche

angesammelt und konnte nach Abgiessen des Ammoniaks und sorgfältigem Auswaschen durch wiederholtes Auskrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen werden. Es wurde in wohlausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 174° erhalten.

Stickstoffbestimmung.

0,2310 g der Substanz ergaben 13 ccm N.

Berechnet für $C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot NH_2$	Gefunden;
6,44 % N	6,54 % N.

Verhalten gegen die Halogene.

Chlor und Brom wirken in der Kälte bei Anwesenheit einer Spur Jod direkt substituirend auf das Fluorpseudocumol ein und zwar werden bei sorgsamer Ueberwachung des Vorganges zuerst nur die entsprechenden einfachen Substitutionsprodukte gebildet, während bei nur geringer Temperaturzunahme die einfachen Produkte leicht in zweifach substituirte Derivate übergehen, oder aber fast nur Wasserstoff der Methylgruppen vertreten wird. Am sorgsamsten waren diese Momente bei der Darstellung des Chlorfluorpseudocumols zu beachten, während das Brom ohne grössere Schwierigkeiten in den Kern eintrat. Die Einführung des Jod war nur indirekt möglich und zwar unter Zuhilfenahme des Diazofluorpseudocumolchlorids, das mit Jodkalium zersetzt wurde.

Chlorfluorpseudocumol.

$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot Cl$.

Leitet man unter guter Kühlung und Zusatz eines Körnchens Jod einen langsamen Strom von trocknem Chlorgas in Fluorpseudocumol bis die

klare Flüssigkeit einen festen Körper, Dichlorfluorpseudocumol, auszuscheiden beginnt, so ist man sicher, dass das Reaktionsprodukt hauptsächlich aus Monochlorfluorpseudocumol besteht.

Durch Auswaschen mit Wasser und Schütteln mit Natronlauge zur Entfernung des anhaftenden Jod und fraktionirte Destillation wurde das Chlorfluorpseudocumnl als eine farblose, bei 205° bis 210° siedende Plüssigkeit erhalten.

Das Chlorfluorpseudocumol durch Aufeinanderwirkenlassen der berechneten Mengen von Fluorpseudocumol und Chlorgas darzustellen, schien nicht empfehlenswerth, da bei einem derartigen Versuche nur geringe Ausbeute erzielt wurde.

Bromfluorpseudocumol.

$C_6H(CH_3)_3FlBr$.

Dasselbe entsteht bei vorsichtigem Operiren aus den berechneten Mengen jodhaltigen Fluorpseudocumols und Brom in beinahe der theoretischen Menge.

20 g Fluorpseudocumol, dem ein Körnchen Jod beigemischt war, wurden nach und nach versetzt mit 23,4 g Brom. Unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwickelung bildete sich das Bromfluorpseudocumol, das durch Waschen mit Wasser, Schütteln mit Natronlauge und Trocknen mit Chlorcalcium vorläufig gereinigt wurde. Bei darauffolgender fraktionirter Destillation ging der reinste Antheil bei 225° bis 230° über.

Liessen schon die Siedetemperaturen des Chlor- und Bromfluorpseudocumols vermuthen, dass die Monohalogenkörper durch zweifach substituirte Produkte verunreinigt waren, so wurde diese Ver-

muthung durch die angestellten Analysen völlig bestätigt. Eine Chlorbestimmung ergab 1,4 % Chlor zuviel, und wiederholte Brombestimmungen zeigten einen Mehrgehalt von 3,3 % bis 3,6 % Brom.

Da nun der zweite Theil dieser Arbeit, die molekularen Umlagerungen mit Schwefelsäure betreffend, erforderte, dass absolut reine Monohalogenkörper in Anwendung gebracht wurden, so mussten, da das fraktionirte Destilliren nicht zum Ziele führte, andere Mittel zur Reinigung gewählt werden.

Ein Versuch, dieselben mit Pikrinsäure zu paaren, was im Allgemeinen zu sehr gut krystallisirenden Verbindungen führt, missglückte von vornherein, indem die Pikrinsäure nicht auf dieselben einwirkte.

Dagegen glückte die Reinigung durch Ueberführen in ein gut krystallisirendes Salz ihrer Sulfosäuren und Absprengen aus denselben im Druckrohr. Die unreinen Monohalogenkörper wurden zu diesem Zwecke zunächst in ihre Sulfochloride übergeführt und diese durch Alkali verseift.

Chlorfluorpseudocumolsulfochlorid.

$$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl \cdot SO_2 \cdot Cl.$$

Das unreine Chlorfluorpseudocumol wurde vorsichtig mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäurechlorhydrin versetzt. Die Reaktion verlief unter starker Wärmeentwickelung entsprechend der Gleichung:

$$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot Cl + SO_2 \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} =$$

$$H_2O + C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl \cdot SO_2 \cdot Cl.$$

In sekundärer Phase hatte sich auch etwas Sulfon mit gebildet.

Nach langsamem Zersetzen des überschüssigen Schwefelsäurechlorhydrin wurde das Gemisch mit viel Wasser versetzt und das sich als schweres Oel ausscheidende Sulfochlorid gewaschen und getrocknet. Es wurde so als farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch erhalten.

Chlorfluorpseudocumolsulfonsaures Natrium.

$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl \cdot SO_2 \cdot ONa + H_2O.$

Zur Darstellung des sulfonsauren Natriums wurde das Sulfochlorid mit Natronlauge gekocht. Die klare, wässerige Lösung wurde darauf von der geringen Menge intakt gebliebenen Sulfon abgegossen, woraus das schwerlösliche Chlorfluorpseudocumolsulfonsaure-Natrium in gut ausgebildeten, blättrigen Krystallen erhalten wurde, die bei 180° ein Molekül Krystallwasser verloren.

Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes.

0,4610 g Substanz ergaben 0,0294 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6(CH_3)_3FlCl \cdot SO_2 \cdot ONa + H_2O$	
6,2 % H_2O	6,38 % H_2O.

Natriumbestimmung.

0,2307 g der Substanz ergaben 0,0609 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl \cdot SO_2 \cdot ONa$	
8,38 % Na	8,53 % Na.

Chlorfluorpseudocumolsulfamid.

$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2.$

Zur näheren Charakterisirung der Chlorfluorpseudocumolsulfonsäure wurde das Sulfamid dargestellt. Dazu boten sich zwei Wege.

Tragt man das Sulfochlorid in konzentrirte Ammoniakflüssigkeit ein, so erhält man das Sulfamid direkt:

$$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl \cdot SO_2 \cdot Cl + NH_3 =$$
$$HCl + C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2.$$

Auf einem kleinen Umwege gelangt man zu demselben Körper, wenn man das Natriumsalz der Sulfosäure mit Phosphorpentachlorid verreibt und das dabei entstehende Sulfochlorid in Ammoniak einträgt.

Das Chlorfluorpseudocumolsulfochlorid krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln aus, die bei 171° schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,2315 g der Substanz ergaben 11,5 ccm N.

Berechnet für: $C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl \cdot SO_2 \cdot NH_2$	Gefunden:
5,56 % N	5,73 % N.

Zum Chlorfluorpseudocumol.

Das reine Chlorfluorpseudocumol wurde nun erhalten durch Absprengen des Chlorfluorpseudocumolsulfonsauren - Natrium mit Salzsäure im Druckrohr.

Das gut gereinigte sulfosaure Natrium wurde mit überschüssiger konzentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr im Schiessofen auf 180° eine Stunde lang erhitzt. Das abgesprengte Oel wurde darauf zur vorläufigen Reinigung mit Wasserdampf übergetrieben, in Aether aufgenommen und getrocknet. Bei der darauf vorgenommenen Destillation zeigte das Thermometer konstant 205° an.

Das so erhaltene reine Chlorfluorpseudocumol stellt eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch dar. Durch Abkühlen bis auf + 12° erstarrte dasselbe krystallinisch; der Schmelzpunkt fiel mit dem Gefrierpunkt zusammen.

Bromfluorpseudocumolsulfochlorid.

Dasselbe wurde aus dem unreinen Bromfluorpseudocumol durch Behandeln mit Schwefelsäurechlorhydrin gewonnen. Es ist ein schwach gelbliches, etwas fluorescirendes Oel von nicht unangenehmem Geruch.

Das nebenbei gebildete Sulfon war eine syrupdicke Flüssigkeit von gelblicher Farbe, die nicht unzersetzt destillirte, sondern sich beim Erhitzen auf etwa 75° unter starker Entwickelung von Schwefligsäure-Dämpfen zersetzte.

Bromfluorpseudocumolsulfonsaures Natrium.

$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Br \cdot SO_2 \cdot ONa + 2\,H_2O$.

Nach Verseifen des Sulfochlorides mit Natronlauge schied sich dasselbe beim Erkalten der klaren, wässerigen Lösung in farblosen, blättrigen Krystallen ab, die bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° zwei Moleküle Krystallwasser abgaben.

Wasserbestimmung des lufttrocknen Salzes

0,5642 g der Substanz verloren 0,0604 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Br \cdot SO_2ONa + 2\,H_2O$	
10.68 % H_2O	10,14 % H_2O.

Natriumbestimmung.

0.2398 g der Substanz ergaben 0,055 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Br \cdot SO_2 \cdot ONa$	
7.21 % Na	7,38 % Na.

Bromfluorpseudocumolsulfamid.

$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$.

Es wurde erhalten durch Eintragen des Sulfochlorids in Ammoniak.

Aus Alkohol auskrystallisirt wurde das Sulfamid in feinen, verfilzten Nadeln erhalten, die bei 149 ° schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0.201 g der Substanz ergaben 8 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$	
4,73 % N	4,85 % N.

Zum Bromfluorpseudocumol.

Das reine Bromfluorpseudocumol wurde nun entsprechend dem beim Darstellen des reinen Chlorfluorpseudocumols angegebenen Verfahren durch Absprengen aus dem sulfosauren Natrium gewonnen.

Es ist eine farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit mit stark lichtbrechenden Eigenschaften. Durch Abkühlen bis unter 0 ° konnte dasselbe nicht zum Gefrieren gebracht werden.

Jodfluorpseudocumol.

$C_6H(CH_3)_3FlJ$.

Das Jodfluorpseudocumol wurde erhalten durch Zersetzen des Diazofluorpseudocumolchlorides mit Jodkalium.

Fluorpseudocumidin wurde zu diesem Zwecke in das salzsaure Salz umgewandelt und dieses mit salpetrigsaurem Natrium unter guter Kühlung diazotirt:

$$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot NH_2 \cdot HCl + NaNO_2 =$$
$$H_2O + NaOH + C_6H(CH_3)_3Fl \cdot N \quad N \cdot Cl.$$

Das Reaktionsgemisch wurde mit Natronlauge geschüttelt und das Jodfluorpseudocumol in Aether aufgenommen und getrocknet.

Nach Abdunsten des Aethers resultirte das Jodfluorpseudocumol als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die durch Abkühlen bis weit unter 0° nicht zum Erstarren zu bringen war.

Dichlorfluorpseudocumol.

$C_6(CH_3)_3FlCl_2$.

Als letztes Produkt der Chloreinwirkung entsteht dasselbe leicht beim Einleiten trocknen Chlorgases in jodhaltiges Fluorpseudocumol, bis die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether und lässt sich aus diesen Lösungsmitteln auskrystallisiren.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Dichlorfluorpseudocumol in langen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 150° liegt.

Chlorbestimmung.

0.2786 g der Substanz ergaben 0.3904 g AgCl.

Berechnet für: $C_6(CH_3)_3FlCl_2$	Gefunden:
34,29 % Cl.	34,62 % Cl.

Dibromfluorpseudocumol.

$C_6(CH_3)_3FlBr_2$.

Das Dibromfluorpseudocumol wurde erhalten durch Eintragen von Brom in mit etwas Jod versetztes Fluorpseudocumol. Die Reaktion verlief unter starker Bromwasserstoffentwickelung und konnte je nach der Kühlung beliebig geregelt werden. Nachdem die ganze Masse sich in festes Produkt umgewandelt hatte, wurde weiteres Brom als Lösungsmittel zugefügt. Bei langsamem Verflüchtigen des letzteren schied sich das Dibromfluorpseudocumol in kompakten, prismatischen Nadeln aus.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das reine Produkt in prachtvoll seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 143° bis 144° schmelzen.

Brombestimmung.

0,2612 g der Substanz ergaben 0,3338 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6(CH_3)_3FlBr_2$	
54,05 % Br	54,13 % Br.

Chlorbromfluorpseudocumol.

$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl \cdot Br$.

Leitet man Chlorgas in jodhaltiges Monobromfluorpseudocumol so lange ein, bis die ganze Masse zu einem festen Brei erstarrt ist, so erhält man das Chlorbromfluorpseudocumol.

Aus Alkohol auskrystallisirt, wurde dasselbe in Form schöner, glänzender Nadeln gewonnen, die bei 139° bis 140° schmelzen.

Bei der Analyse dieses Körpers wurde folgendermassen verfahren:

Die Substanz wurde zunächst mit reinem gebrannten Kalk bis zu ihrer völligen Zerstörung

geglüht. Der Glührückstand wurde darauf in Salpetersäure gelöst und nach Abfiltriren von der abgeschieden Kohle mit salpetersaurem Silber versetzt. Das auf einem Filter gesammelte Halogensilber wurde als solches nach gutem Auswaschen und Schmelzen zur Wägung gebracht und dann im Chlorstrom erhitzt bis alles Halogensilber in Chlorsilber umgewandelt, also keine Gewichtsabnahme mehr zu konstatiren war.

Dieses Chlorsilber wurde nach dem Erkalten abermals gewogen und aus der Menge des gefundenen Chlorsilbers und der Gewichtsabnahme die Quantitäten an vorhanden gewesenem Chlor und Brom berechnet:

0,1590 g der Substanz ergaben 0,1182 g AgBr und 0,0426 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl \cdot Br$	
31,80 % Br	31,57 % Br
14,11 % Cl	13,80 % Cl.

Das Chlorbromfluorpseudocumol wurde ferner dargestellt durch Bromiren des Monochlorfluorpseudocumols. Der resultirende Körper zeigte dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt, wie das oben beschriebene Chlorbromfluorpseudocumol.

II.

Molekulare Umlagerungen mit Schwefelsäure.

Auf die interessanten Veränderungen, welche aromatische Verbindungen durch lange Einwirkung von konzentrirter Schwefelsäure erfahren, hat zuerst O. Jacobsen aufmerksam gemacht. Er zeigte zunächst am Pentamethylbenzol [1]) und am Durol, dass bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure eine Umlagerung der Methylgruppen stattfindet, dergestalt, dass der entsprechend nächst niedriger methylirte und der nächst höher methylirte Kohlenwasserstoff sich bilden.

Jacobsen dehnte seine Untersuchungen denn auch auf substituirte Homologe [2]) des Benzols aus und stellte fest, dass es bei den Halogensubstitutionsprodukten nicht eine Methylgruppe ist, die wandert, sondern das Halogenatom selbst. So erhielt er aus Monbromdurol in der Hauptsache Dibromdurol und Durol.

Die Jodderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die bis jetzt am eingehendsten bezüglich ihres Verhaltens gegen Schwefelsäure untersucht worden

[1]) Ber. XIX. 1209; Ber. XX. 896.
[2]) Ber. XX. 2837.

sind, bestätigen die Erwartungen, welche die Arbeiten Jacobsen's voraussehen liessen, in jeder Beziehung. Die Wanderung des Jodatoms trat in jedem Falle schon nach kurzer Zeit in der Kälte ein und selbst bei zweifach jodirten Kohlenwasserstoffen konnte die Umlagerung ohne Schwierigkeiten herbeigeführt werden.

In neuester Zeit hat auch A. Töhl[1]) eine Arbeit über molekulare Umlagerungen veröffentlicht, und zwar erstrecken sich seine zahlreichen Untersuchungen sowohl auf einfache, sowie auf Di-Chlor-, -Brom- und Jodderivate.

A. Töhl stiess bei der Untersuchung des Chlordurols zum ersten Male auf den interessanten Fall, dass die umlagernde Wirkung der Schwefelsäure trotz Anwesenheit eines Halogens nicht eine Wanderung dieses, sondern einer Methylgruppe bedingte.

Im Uebrigen beobachtete er, dass die Jodderivate am leichtesten eine Uebertragung des Halogens erfuhren, weniger leicht die Brom- und am schwersten die Chlorderivate.

Aus alledem ist ersichtlich, dass die Natur des substituirenden Halogens einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ausübt, und da Untersuchungen von Fluorkörpern in dieser Richtung noch nicht vorlagen, so versuchte ich, das Verhalten des Fluorpseudocumols und seiner Monohalogenderivate gegen konzentrirte Schwefelsäure festzustellen.

Fluorpseudocumol.

20 g Fluorpseudocumol wurden mit der etwa vierfachen Menge konzentrirter Schwefelsäure anhaltend geschüttelt, bis sich das als ölige Flüssig-

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. XXV. 1527.

keit auf der Schwefelsäure schwimmende Fluorpseudocumol vollkommen in dieser aufgelöst hatte. Nach drei Tagen war alles Oel in Lösung gegangen, und die anfangs farblose Flüssigkeit hatte einen missfarbigen Ton angenommen. Das Reaktionsgemisch wurde nun drei Monate lang sich selbst überlassen, ohne dass sich eine Veränderung bemerkbar gemacht hätte. Auf Zusatz von Eisstücken schied sich eine gallertartige Masse ab, die durch Abfiltriren der Schwefelsäure von dieser getrennt und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt werden konnte. Aus der ätherischen Lösung schieden sich bei langsamem Abdunsten des Aethers grosse farblose, parallelepipedische Tafeln ab, die wie die Fluorpseudocumolsulfonsäure bei 115° schmelzen.

Eine umlagernde Wirkung hatte demnach die Schwefelsäure nicht ausgeübt, sondern die Reaktion war der Gleichung entsprechend verlaufen:

$$C_6H_2(CH_3)_3Fl + H_2SO_4 =$$
$$C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O.$$

Dasselbe Resultat wurde erzielt durch Erhitzen des Fluorpseudocumols mit konzentrirter Schwefelsäure, sowie durch Schütteln und vorsichtiges Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure.

Chlorfluorpseudocumol.

Bei langem Einwirken von konzentrirter Schwefelsäure auf Chlorfluorpseudocumol in der Kälte fand eine Wanderung des Chloratoms nicht statt, der resultirende Körper war vielmehr die Chlorfluorpseudocumolsulfonsäure.

Dagegen war schon bei längerem Erhitzen mit konzentrirter Schwefelsäure auf über 100° die Aus-

scheidung eines festen Körpers, dessen Volumen noch mehrere Tage hindurch zunahm, bemerkbar.

Nachdem keine merkliche Zunahme der Quantität des ausgeschiedenen Körpers mehr zu konstatiren war, wurde die Sulfosäure durch Eisstücke aus ihrer schwefelsauren Lösung ausgeschieden und die Schwefelsäure abfiltrirt. Das auf dem Filter zurückgebliebene Gemenge von gallertartiger Sulfosäure und festem Körper wurde nun mit Wasser ausgezogen, worin sich die leicht lösliche Sulfosäure auflöste.

Der feste Körper wurde nun aus Alkohol auskrystallisirt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wurde derselbe in schönen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 149° (übereinstimmend mit dem Dichlorfluorpseudocumol) erhalten.

Chlorbestimmung.

0,1437 g der Substanz ergaben 0,1897 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6(CH_3)_3Fl \cdot Cl_2$	
34,05 % Cl	32,65 % Cl.

Die Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Chlor-Menge erklärt sich dadurch, dass wegen der schwierigen Reingewinnung des Chlorfluorpseudocumols nur geringe Mengen desselben zur Anwendung kommen konnten und auch die Reinigung des erhaltenen Dichlorfluorpseudocumols wegen des Verlustes beim Umkrystallisiren nicht bis zur vollkommenen Reinheit durchgeführt werden konnte.

Zur Untersuchung der Sulfosäure wurde ihre wässerige Lösung mit kohlensaurem Natrium gekocht und die heisse Lösung vom schwefelsauren Natrium abfiltrirt. Beim Erkalten schied sich das schwerlösliche Natriumsalz in wohlausgebildeten, farblosen,

blättrigen Krystallen aus. Durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid wurde dasselbe in das Sulfochlorid übergeführt und dieses durch Eintragen in konzentrirte Ammoniakflüssigkeit in das Sulfamid umgewandelt.

Aus Alkohol krystallisirte dasselbe in gelblichen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren mit dem des Flurorpseudocumolsulfamids (174 °) übereinstimmte.

Die Wanderung des Chloratoms war demnach in dem Sinne erfolgt, dass aus zwei Molekülen Chlorfluorpseudocumol und einem Molekül Schwefelsäure ein Molekül Dichlorfluorpseudocumol und ein Molekül Fluorpseudocumolsulfonsäure entstanden waren:

$$2\ C_6H(CH_3)_3Fl \cdot Cl + H_2SO_4 =$$
$$C_6(CH_3)_3FlCl_2 + H_2O + C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot OH.$$

Dasselbe Resultat wurde erzielt durch Erhitzen des Chlorfluorpseudocumols mit rauchender Schwefelsäure, nur musste dabei sehr vorsichtig verfahren werden, da bei nur geringer Erhöhung der Temperatur über die zur Einleitung der Reaktion nöthige, leicht vollständige Zerstörung der Substanz und Verkohlung eintrat.

Bromfluorpseudocumol.

Das sorgfältig gereinigte Monobromfluorpseudocumol wurde mit der etwa vierfachen Menge gewöhnlicher konzentrirter Schwefelsäure geschüttelt, bis sich unter Braunfärbung der Flüssigkeit alles Oel gelöst hatte. Nach längerem Stehenlassen bei Zimmertemperatur begann sich ein fester, krystallinischer Körper auszuscheiden, der nach beendeter Reaktion durch Absaugen über Glaswolle

von der Schwefelsäure getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem des Dibromfluorpseudocumol bei 143° bis 144° gefunden.

Aus der schwefelsauren Lösung wurde nun durch Eisstücke eine gallertartige Sulfosäure ausgeschieden, die sich von der Schwefelsäure leicht trennen und durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit kohlensaurem Natrium in ihr Natriumsalz umwandeln liess.

Beim Erkalten der heiss abfiltrirten Lösung krystallisirte das schwer lösliche Salz in feinen, blättrigen Schuppen aus. Durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Sulfochlorids in Ammoniak wurde das Sulfamid gebildet, das, aus Alkohol auskrystallisirt, den Schmelzpunkt des Fluorpseudocumolsulfamids zeigte.

Die Umlagerung hatte also ganz entsprechend der des Chlorfluorpseudocumols stattgefunden:

$$2\,C_6H(CH_3)_3FlBr + H_2SO_4 =$$
$$C_6(CH_3)_3FlBr_2 + H_2O + C_6H(CH_3)_3Fl \cdot SO_2 \cdot OH.$$

Brombestimmung.

0,1358 g der Substanz ergaben 0,1676 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6(CH_3)_3FlBr_2$	
54,05 % Br	52,29 % Br.

Die Fehlerdifferenz ist auch hier auf den schon oben hingedeuteten Grund zurückzuführen.

Jodfluorpseudocumol.

Da die Ausbeute des Monojodfluorpseudocumols eine sehr geringe war, so konnte die Unter-

suchung nicht mit der wünschenswerthen Exaktheit ausgeführt werden.

Dass aber auch hier eine molekulare Umlagerung stattgefunden hatte, konnte man leicht erkennen. Schon beim Eintragen in Schwefelsäure trat eine energische Reaktion unter Entwickelung von Joddämpfen ein, wobei das Reaktionsgemisch stark emulsirte. Nach einiger Zeit konnte man auch das Ausscheiden eines festen Körpers wahrnehmen. Seiner zu geringen Menge wegen konnte derselbe jedoch nicht näher untersucht werden.

Vorstehende Abhandlung wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Töhl im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle vergönnt, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis und Herrn Prof. Dr. Töhl für das grosse Interesse, welches sie stets meinen Arbeiten entgegen zu bringen die Güte hatten, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Arno Müller.